

Abstract not available for CN1297085

Abstract of correspondent: EP1101860

An ozone based bleaching method for bleaching lignocellulosic materials comprising a bleaching sequence of at least four sequential stages, said stages including an oxidative treatment stage, an alkaline extraction stage, an activated ozone bleaching stage, and a final bleaching stage to produce a pulp of desired final brightness. The activated ozone bleaching stage comprises the addition of an ethanol/DMSO mixture to the pulp prior to the ozone reaction.

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21C 9/153

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00128482.7

[43] 公开日 2001 年 5 月 30 日

[11] 公开号 CN 1297085A

[22] 申请日 2000.11.17 [21] 申请号 00128482.7

[30] 优先权

[32] 1999.11.19 [33] US [31] 09/443323

[71] 申请人 普拉塞尔技术有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 J·L·科罗德特

A·C·H·德布里托

M·R·达斯尔瓦 E·萨尔瓦多

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

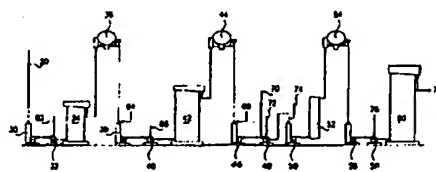
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 在纸浆漂白中应用活化臭氧的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种基于臭氧的漂白木素纤维素材料的漂白方法,该方法包括由至少四个顺序工段组成的漂白工序,该工段包括氧化处理工段、碱萃工段、活化臭氧漂白工段、和最终漂白工段以制造预期最终光泽度的纸浆。活化臭氧漂白工段包括在臭氧反应前向纸浆添加乙醇/DMSO 混合物。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种漂白木素纤维素材料的方法，它包括下列步骤：

a) 在氧化工段用一种氧化剂处理纸浆使过渡金属溶解，同时氧化包含随木素纤维素纸浆带入的酚木素和载体物质的木素；

5 b) 通过碱萃处理萃取该纸浆，以萃取和加溶来自工序 (a) 的该纸浆；

c) 通过采用活化臭氧的活化臭氧工段处理来自工序 (b) 的该纸浆，使残留在纸浆中的木素和其它有色物质氧化，该活化臭氧处理工段包括向纸浆添加无机酸、乙醇/DMSO 混合物、和含臭氧的气流，接着用碱进行纸浆中和；和

d) 通过一个或多个漂白工段处理来自工段 (c) 的纸浆，漂白剂选自过氧化氢和二氧化氯。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (c) 中用活化臭氧处理纸浆的该步骤包括按顺序添加无机酸、乙醇/DMSO 混合物、臭氧气流和用于中和过量酸或从纸浆中萃取被臭氧氧化的木素的碱。

3. 权利要求 2 的方法，其中步骤 (c) 中用活化臭氧的处理包括添加无机酸，其剂量足够使纸浆的 pH 值达到 1.5-5 的范围内。

4. 权利要求 2 的方法，其中用活化臭氧的处理包括向纸浆添加乙醇/DMSO 混合物，其剂量为约 0.01% - 约 20% 乙醇和约 0.01% - 约 8% DMSO (以纸浆纤维干重计)。

5. 权利要求 4 的方法，其中该乙醇/DMSO 混合物由约 5% - 约 10% 乙醇和约 2% - 约 4% DMSO 组成 (以纸浆纤维干重计)。

6. 权利要求 4 的方法，其中该乙醇/DMSO 混合物在加到纸浆之前制备。

25 7. 权利要求 2 的方法，其中用活化臭氧处理的步骤包括向纸浆添加臭氧气，其剂量为约 0.1% - 约 1.0% (以纸浆纤维干重计)。

8. 权利要求 7 的方法，其中用活化臭氧处理的步骤包括向纸浆添加臭氧气，其剂量优选为约 0.3% - 约 0.6% (以纸浆纤维干重计)。

9. 权利要求 2 的方法，其中用活化臭氧处理的步骤包括向臭氧处理过的纸浆添加碱，其剂量足够中和纸浆，使其 pH 为约 5 - 约 10 的范围内。

10. 权利要求 1 的方法，其中用于活化臭氧下的处理步骤包括的

00.11.17

实施条件为反应稠度为约 1% - 约 15%，反应温度为约 20℃ - 约 90℃，和反应时间为约 1 分钟 - 约 120 分钟。

说 明 书

在纸浆漂白中应用活化臭氧的方法

5 本发明涉及一种从纸浆中去除木素的方法，更具体而言，涉及一种利用活化臭氧漂白血素纤维物质的方法。

从制木浆过程中得到的大多数纸浆由于少量木素的存在呈暗黑色。为了得到高光泽度的纸，应在漂白过程中完全去除残留的木素。迄今，分子氯，次氯酸钠和二氧化氯是用于纤维素纸浆漂白的主要试剂，其工序如 C/DEDED、CEHDED、CEHD、CEHDH 和 CEHED。纸浆质量和漂白费用是决定采用漂白工序的主要因素。但是，在废水中发现有机氯化物物质之后，纸浆和造纸工业近年花了大量的努力去寻找降低这些物质随废水排出的新工艺。

15 根据报导，废水主要来源于纤维素纸浆的漂白过程，源于分子氯与木素反应产生的降解化合物，参见 C. Rappe 等，“关于纸浆漂白过程中 PCDDS 和 PCDFS 的生成”，Pulp and Paper Canada, 1989 年 8 月。

20 这些氯化物难于自然降解，因为它们含有碳-碳共价键。其中，各种物质，即 2, 3, 7, 8-四氯-氧芴 (TCDF) 和 2, 3, 7, 8-四氯-二苯并二噁烯 (TCDD) 等物被证明是生物积累的、有潜在毒性和对环境有害的。

25 为了对在废水中发现这些物质所产生的压力作出反应，纸浆和造纸工业正在寻找漂白工艺，该工艺容许生产高质量的纸浆，同时产生质量合乎现行环境法规定的废水。这样，漂白工艺已发展到持续寻找减少或排除分子氯而采用其它试剂，诸如二氧化氯、氧、过氧化氢、臭氧、酶和过酸。采用这些试剂导至了所谓 ECF (无元素氯) 和 TCF (全无氯) 的漂白工序。

30 但是，这类似乎不足以满足国家立法和公众对环境的关注。用于纸浆和造纸工业过程中的闭合水循环可能很快会成为一种要求。采用 ECF 和 TCF 工序为纸浆和造纸工业提供了一个机会，通过废水的部分或全部返回回收循环实现漂白车间的闭合水循环。若干世界级的牛皮纸浆企业正在评价闭合循环操作，其目的在于以合理的费用取得环境质量及其产品在市场上的可接受性。

为控制这个问题曾经作过多次尝试。已知在探测到有机氯化物质对水体有机物的有害作用之后，曾采用的第一个措施是用氧脱木素和/或对污水进行二次处理。氧脱木素工序可去除大约 40-50% 的残留木素，而对碳水化合物无明显影响。因此，漂白可用较低的试剂消耗进行，其结果使较少的有机氯化物排入所产生的污水中。

常规漂白工序的一个重要改进是降低分子氯的用量和增加二氧化氯的耗量。在多数纸浆工厂中，在第一漂白工段中用二氧化氯代替分子氯来改进这一过程。

曾经报导，污水中的 AOX（可吸收的有机氯化物）水平可藉助以氧脱木素、用二氧化氯代替氯、污水的生物处理达到明显降低。其它重要的环境污染指数，诸如污水的颜色、生化耗氧量（BOD）、化学耗氧量（COD）同样可藉助这些措施得到降低。参见 J.W.Graves 等，“二氧化氯取代、氧脱木素和生物处理对漂白厂污水的作用”，Tappi Journal, 1993 年 7 月。

臭氧，一种三氧化化合物，是一种强氧化剂，对木素有强的反应性。首次的牛皮纸浆处理是在低稠度和高稠度下实现，曾经发现，臭氧在纤维悬浮液中的溶解是过程的决定因素。参见，M.Byrd 等，“臭氧对化学纸浆的脱木素和漂白：文献综述”，Tappi Journal, 1992 年 3 月。

涉及臭氧在 ECF 和 TCF 漂白工序中应用的工作是用改变所用的反应稠度和所加的臭氧剂量进行的。臭氧工段之前为氧工段，介质为碱性，其后为一简单的碱萃工段。最终漂白可用二氧化氯（ECF 工序）或过氧化氢（TCF 工序）工段完成。参见，专利 No.WO 91/18145，署名为 B.F.Gregg 等。

同样，美国专利 No. 4, 959, 124（Tsai）涉及用二氧化氯脱木素（D）、臭氧漂白（Z）、碱萃（E、Eo、Ep、Eo）和溶解等步骤处理软木牛皮纸浆。

虽然技术有所发展，但工业仍需要一种更好的漂白工艺，其操作费用低、所产生的污水对环境的影响小、所得最终产品的质量相近或更优。

按上面所引的所有漂白方法的臭氧的应用存在两个主要的缺点。这些缺点包括：（1）漂白效率低和（2）对纸浆木素的漂白选择

性低。臭氧漂白效率定义为臭氧工段中每公斤消耗的臭氧所降低的 kappa 数单位，它通常太低以致不能证明高的臭氧漂白费用是合理的。另一方面，臭氧的漂白选择性定义为通过臭氧工段降低的 kappa 数单位与粘度单位的比值，其值通常太低，从而损伤纸浆质量。因此，
5 需要找到应用臭氧漂白纸浆的代替方案，该代替方案能改善过程的效率和选择性。

因此，本发明的目的在于提供一种用臭氧漂白纸浆的新方法，致使臭氧处理工段的总效率和选择性得到改善。其结果使达到目标 kappa 数的臭氧消耗低于常规的臭氧漂白方法。此外，用本发明的方
10 法经臭氧处理的纸浆的最终纸浆粘度高于用常规臭氧方法所取得的粘度。

其次，本发明的目的还在于提供一种新的包括一个臭氧工段的漂白方法，与常规纸浆漂白方法相比，新方法的效率和选择性较高，产生的污水的环境影响较低，所得的最终产品的质量相近或更优。

15 用活化臭氧漂白纸浆纤维物质物质的方法包括至少由四步的漂白工序。其相继工段包括氧化处理工段、碱工段、有适当比例的乙醇和二甲亚砷（DMSO）混合物存在下进行的活化臭氧漂白工段和最终漂白工段。

氧化处理工段可用氯、二氧化氯、臭氧、过氧化氢、过酸或其它
20 氧化剂在本专业技术人员熟知的条件下进行。

碱萃工段可用任一碱源，优选氢氧化钠在纸浆工业常用的条件下进行。

活化臭氧漂白工段包括用无机酸酸化纸浆使其 pH 达到 1.5-5 的范围内，经酸化的纸浆用乙醇/DMSO 辅助混合物处理，经辅助处理后的纸浆用臭氧处理，接着用碱中和经臭氧处理后的纸浆，使其 pH 值
25 达到 5-10 的范围内。

活化臭氧漂白工段在反应稠度为约 1% - 约 15%、反应温度在约 20℃ - 约 90℃ 下进行，反应时间约为 1-120 分钟。无机酸的剂量为约 0.5% - 约 4% 范围内，乙醇剂量在约 0.001 - 约 20% 范围内、DMSO
30 剂量在约 0.001 - 约 8% 范围内，臭氧剂量在约 0.1% - 约 1.0% 范围内以及碱的剂量在约 0.5 - 约 3% 范围内。全部剂量按干纸浆纤维重量计。

活化臭氧处理后的纸浆然后经洗涤和/或直接转移到最终漂白操作，在该操作中继续用二氧化氯和/或过氧化氢经一个或多个工段处理，其条件是本专业技术人员已知的常规条件，使产品达到预期的最终质量。

5 对于本发明的目的，“Kappa 数”系指 1 克干透的纸浆所消耗的 0.1 N 的 KMnO_4 溶液的毫升数，它与纸浆漂白度相关。粘度是纸浆纤维素链平均聚合度的一种间接度量，它与纸浆的强度性质相关。

对于本发明而言，“效率”系指通过 (ZE) 工段每公斤所用臭氧降低的 kappa 单位 (kappa 数) 数 (kg/t)。

10 对于本发明而言，“选择性”系指 kappa 数的百分数除以通过 (ZE) 工段降低的粘度百分数。纸浆 kappa 数值、粘度和光泽度根据 Tappi 标准程序测定。

其它目的、特征和优点将用下面的优选方案的描述和附图向本专业技术人员展示。

15 图 1 表示的展示了本发明的方法应用活化臭氧的优化模式的漂白工段的工序。

本发明可用活化臭氧处理纸浆来完成，臭氧处理在氧化剂处理和碱萃之后进行。在活化臭氧处理之后，纸浆用二氧化氯和/或过氧化氢漂白直至达到预期的光泽度。

20 与以前在这个领域内完成的工作不同，在本发明中，臭氧工段用有机溶剂即适当比例的乙醇和二甲亚砷的混合物活化。乙醇/DMSO 混合物在臭氧工段中起协同作用，改善臭氧与纸浆反应的效率和选择性。

乙醇的作用是通过增加木素去除的速率 (去除的 kappa 单位/所消耗臭氧的质量单位) 以改进臭氧漂白的效率。乙醇起自由基清除剂的作用，它在臭氧漂白过程中俘获某些自由基，即氢氧基和过氧化物，这些自由基促进臭氧的分解反应。通过俘获这些自由基，乙醇使臭氧在不希望的反应中的损失最小，从而增大总的过程效率。

25 另一方面，DMSO 的作用是通过降低碳水化物的分解速率 (损失的粘度单位/去除的 kappa 单位) 改进臭氧工段的选择性。二甲亚砷 (DMSO) 具有作为自由基清除剂和增加臭氧同纸浆纤维接触的均匀性的双重作用。因此，它保护纸浆的碳水化物免受分解。已知 DMSO 通

过断裂分子间氢键及与水的络合破坏有序的水结构。水结构的改变提高了臭氧进入水的扩散速率，其结果降低臭氧浓度在局部区域内的积累。

5 在臭氧工段中采用有机溶剂混合物（乙醇/DMSO）具有意外的效应，能同时协同改进臭氧工段的效率和选择性。有机溶剂应一道加入纸浆，以便能获得协同效应。

此外，与这个领域内以前的工作不同，在本发明中，活化臭氧处理之前为氧化和碱萃工段，接着为纸浆洗涤。这样，臭氧不与先前已被氧化的木素化合物反应，该木素被碱萃，臭氧亦不与具有高 kappa 数和高含量过渡金属的纸浆反应，它们已在氧化工段中部分去除。

10 按照本发明，活化臭氧更有效地和更有选择性地与低 kappa 数的纸浆反应，该纸浆的载体物质含残留木素少，结构中所含自由酚单位（或“酚木素”）少。“载体物质”定义为从前面的操作工段随纸浆带入的未氧化和氧化的有机物质。“酚木素”定义为随含有自由酚氢氧基的纸浆带入的那部分木素。载体物质和酚木素两者皆是臭氧漂白工段效率和选择性不高的原因。按照本发明的方法处理的纸浆的低载体物质含量和低酚特征是由于纸浆在此之前已在独立的工段中用氧化剂和碱分别处理过。

20 本发明表明，活化臭氧漂白工段有非常高的效率和选择性，如果所用纸浆先前已用氧化剂处理并经碱萃。

本发明涉及一种漂白从非木纤维、硬木、软木、其混合物，或回收的纤维中所得的木素纤维素物质的方法。所提出的漂白方法包括数个工段，各工段之间和之中可有不同的方案。本发明容许采用从不同类型的制浆过程得到的不同类型的木素纤维素物质。在本发明的漂白方法之前，该木素纤维素物质可用氧处理。用氧处理过的木素纤维素物质事实上优于通常的木素纤维素物质。

本方法的第一工段涉及在氧化工段中用一种氧化剂处理纸浆，其目的在于溶解过渡金属并浸蚀含随前面工段的纸浆带入的自由酚单元（或酚木素）和载体物质的木素。

30 本方法的第二工段涉及在碱萃工段中用任一碱源处理纸浆。这种处理的目的是萃取和加溶先前氧化工段被氧化的化合物。曾经设想，由碱工段引起的亲核取代是在残留木素结构中形成新的亲电子浸蚀

点的必要条件。参见,“脱木素化学”。概论:第二部分, Gierer, January, 1982, Holzforschung (木材研究)。

本方法的第三工段,即本发明的创新点,由在酸性介质中用活化臭氧处理纸浆组成,其条件是导至纸浆的 kappa 数降低最大同时其碳水化合物分解最少。这些条件包括在臭氧反应之前向纸浆添加乙醇/DMSO 的混合物。乙醇/DMSO 混合物起协同作用,致使臭氧与纸浆木素的反应最大,使臭氧与纸浆碳水化物的反应最小。

活化臭氧处理工段在约 1% - 约 15% 的稠度和约 20℃ - 约 90℃ 的温度下进行,反应周期约 1 - 约 120 分钟,臭氧剂量为约 0.1% - 约 1.0% (以纸浆纤维的干重计)。乙醇/DMSO 混合物就在注入臭氧之前加到纸浆中。理想的方式是两种溶剂作为混合物一道加入。DMSO 的剂量为约 0.01% - 约 8% 范围内变化(以纸浆纤维重量计),乙醇的剂为约 0.01% - 约 20% 范围内。在臭氧加入后,纸浆用一种合适的碱源中和,优选氢氧化钠,使 pH 值为约 5 - 10 的范围内。这种中和的目的是破坏过量的酸度和加溶臭氧和木素反应的降解产物。

经活化臭氧处理的纸浆接着用二氧化氯和/或过氧化氢漂白,使产品达到预期的光泽度。二氧化氯和过氧化氢漂白对专业技术人员是熟知的。

本发明的一个优选工艺示于图 1,该图表示 DEop (aZE) D 的漂白工序 10。未漂白的纸浆 20 送入中稠度泵 30,然后进入中稠度混合器 32,在进入 D-工段 34 之前与二氧化氯 62 混合。这里所有的泵和混合器皆属于中稠度。在洗涤器 36 中处理和洗涤之后,纸浆在进入泵 38 之前与氢氧化钠和过氧化氢 64 混合,然后在进入 Eop 萃取工段 42 之前在混合器 40 中与氧 66 混合。在洗涤器 44 洗涤之后,纸浆在进入泵 46 之前与硫酸 68 混合,这里它接收乙醇/DMSO 混合物 70,再进入混合器 48,这里纸浆经受臭氧 72 的处理。活化臭氧处理过的纸浆然后与氢氧化钠 74 混合,并经泵 50 转移到中和塔 52 以完成 (aZE) - 工段。纸浆然后在洗涤器 54 中洗涤,经泵 56 泵到混合器 58,这里在 D-工段 60 中再用二氧化氯 76 处理,所得漂白纸浆 78 然后送入最终洗涤器。

下面的实施例将进一步阐明本发明的有利之处:

实施例 1 - 8:

本系列实施例所用的纸浆来自牛皮纸浆厂，在经氧脱木素后的最后一次洗涤工段中，纸浆的 kappa 数为 9.1，粘度为 36.1 mPa. s，光泽度为 55% ISO。实施例 1(参考例)采用 0.4% 臭氧(以纸浆重量计)在 10% 稠度、30℃、pH 2.5 下处理纸浆，接着用 1.2% 的 NaOH 在 10% 稠度、60℃ 下中和 30 分钟，纸浆再用过量的蒸馏水洗涤。这些化学处理的组合在下文中称为 (ZE) - 工段。实施例 2 采用实施例 1 所述的相同处理，但在臭氧工段添加 10% 乙醇(以纤维重量计)。实施例 3 在与实施例 1 相同的条件下完成，但在臭氧工段中添加 4% DMSO。实施例 4 与实施例 1 相似，但在臭氧工段中添加 10% 乙醇和 4% DMSO 混合物。实施例 5-8 的条件与实施例 4 相同，但乙醇/DMSO 混合物的剂量的变化范围列于表 1。实施例 1-8 的结果以 (ZE) - 工段效率和选择性和最终纸浆光泽度说明。纸浆在 (ZE) - 工段后测得的 kappa 数值和粘度用于计算效率和选择性。

表 1. 预先用氧脱木素的硬木牛皮纸浆在有和无添加剂条件下进行的 (ZE) - 工段的特性。

实施例 #	添加剂	效率	选择性	光泽度, % ISO
1	无添加剂 (参考)	1.09	1.28	70.8
2	10% EtOH	1.54	1.33	73.0
3	4% DMSO	1.21	1.65	72.1
4	10% EtOH + 4% DMSO	1.71	1.79	74.7
5	7.5% EtOH + 3% DMSO	1.50	1.61	72.6
6	5.0% EtOH + 2% DMSO	1.48	1.53	72.5
7	2.5% EtOH + 1% DMSO	1.37	1.44	72.3
8	1.25% EtOH + 0.5% DMSO	1.23	1.37	71.0

实施例 1 和 2 相比，可以看出，在臭氧处理之前向纸浆添加乙醇能大大提高 (ZE) - 工段的效率，同时只稍微影响过程的选择性。在另一方面，实施例 1 和 3 的比较表明，在臭氧处理之前添加 DMSO 大大提高 (ZE) - 工段选择性，同时稍微改善效率。实施例 1、2、3 与实施例 4 的比较表明，在臭氧处理之前向纸浆添加乙醇/DMSO 混合物在效率和选择性方面的收益高于添加剂。由此推测，这两种添加剂对增进臭氧与纸浆的反应有协同作用。用乙醇/DMSO 混合物所得的 (ZE) - 工段的效率增益 (75%) 高于单独乙醇的增益 (41%) 和单独 DMSO 的增益 (11%) 的总和，其两者相加仅为 52%。同样，采用混合物乙

醇/DMSO 所带来的选择性的增加 (40%) 高于单独采用乙醇的增加 (4%) 或 DMSO 的增加 (29%)，其选择性增加的总和仅为 33%。

从实施例 1-4 可以看出，乙醇能有效改进臭氧与纸浆木素反应的效率，而 DMSO 能减少臭氧对纸浆碳水化物的浸蚀，从而提高选择性。在混合物中这些添加剂组合使臭氧漂白的效率和选择性两者皆能得到改进。此外，当这些添加剂作为混合物添加，其综合效应超过各添加剂个别效应的总和，因此，其特征在于，两个添加剂之间的协同效应改进了臭氧处理的效率和选择性。

应该指出，在评价纸浆光泽度时亦出现协同效应。单独采用乙醇 (增益 2.2% ISO) 和单独采用 DMSO (增益 1.3% ISO) 所得的光泽度增益之和为 3.5%，低于在臭氧处理中这些添加剂以混合物形式添加所得的光泽度增益，其量为 3.9%。

实施例 5-8 还表明，用乙醇/DMSO 混合物在臭氧处理之前处理纸浆对 (ZE) - 工段的效率、选择性和光泽度的改进甚至在添加剂的剂量大大低于实施例 4 所描述的剂量的情况下仍能保持有效。但是，随着其剂量的降低，采用添加剂混合物的增益倾向减小。

化学纸浆的漂白通常以多工段进行。(ZE) - 工段通常是其工序的工段之一。重要的是确定，在臭氧反应前向纸浆添加 DMSO/乙醇混合物后 (ZE) - 工段中所提高效率、选择性和光泽度的增益是否能在多工段的工序中应用此工段时保持有效。换言之，重要的是确定在臭氧工段中利用这种添加剂混合物对整个化学漂白要求和对最终漂白的纸浆的质量的影响。这将通过下面的实施例 9-13 加以说明。

实施例 9-13:

本系列实施例所用的纸浆样品来自牛皮纸浆厂，在氧脱木素后的最后洗涤工段中，纸浆的 kappa 数为 9.1，粘度 36.1 mPa.s，光泽度为 55% ISO。该纸浆用五种不同的漂白程序漂白。

实施例 9 采用 DEopDD ECF 漂白工序，这种工序被很多工业纸浆厂所采用 (参考例)。第一 D - 工段在 10% 稠度、60℃ 温度、30 分钟反应时间和最终 pH 3.0 (用硫酸调节) 的条件下进行。Eop - 工段用 1.1% NaOH、0.5% O₂ 和 0.5% H₂O₂ (以纤维重量计) 在 10% 稠度、200 kPa 压力、90℃ 温度，90 分钟反应时间和 pH 11.0 的条件下进行。第二和第三 D - 工段在 10% 稠度、70℃ 温度、180 分钟反应时间和最终

pH 3.8 (用氢氧化钠调节) 的条件下进行。工段间的洗涤用过量蒸馏水进行。按照 Tappi 标准程序评价纸浆的最终光泽度和粘度。

5 实施例 10 采用的漂白工序是在 (ZE) DEopD 工序的第一工段中利用臭氧。ZE - 工段用 0.4% 臭氧 (以纸浆重量计) 在 10% 稠度、30℃ 和 pH 2.5 的条件下完成, 接着纸浆用 1.2% 的 NaOH 在 10% 稠度、60℃ 经 30 分钟处理, 纸浆再用过量蒸馏水洗涤。第一和第二 D - 工段和 Eop 工段在与例 9 所述相同程序和相同的条件下完成。

10 实施例 11 采用与实施例 10 相同的工序, 但臭氧处理用乙醇/DMSO 混合物活化。全部漂白工段的条件保持相同, 但 (ZE) - 工段的条件是在臭氧处理前向纸浆添加了 10% 乙醇/4% 的 DMSO 的混合物。

实施例 12 采用的漂白工序是在 DEop (ZE) D 工序的漂白工艺的第三工段中采用臭氧的 ECF 漂白工序。这个工序与实施例 10 所述工序几乎完全相同, 但将 (ZE) - 工段从第一工段移位到第三工段。全部过程条件的程序与例 10 所述的保持相同。

15 实施例 13 采用的工序与实施例 12 相同, 但在臭氧处理之前向纸浆添中乙醇/DMSO 混合物。在不同漂白工段中所用的依据工段所用的条件与实施例 12 所述的相同。

表 2. 臭氧工段用乙醇/DMSO 混合物活化对用于氧脱木素的硬木牛皮纸浆的 (ZE) DEopD 和 DEop (ZE) D 工序的总体性能的影响。

实施 #	工序	Z- 工段 添加剂	最终光 泽度, ISO	最终 粘度, mPa.s	ClO ₂ 耗量, % (以纸浆重量计)				ClO ₂ /O ₃ 取代率
					Do	D1	D2	合计	
9	DEopDD	-	90.1	15.4	0.692	0.725	0.125	1.542	-
10	(ZE) DEopD	无	90.0	11.8	0.381	0.679	-	1.060	1.20
11	(ZE) DEopD	EtOH/ DMSO	90.2	16.5	0.381	0.419	-	0.800	1.86
12	DEop (ZE) D	无	90.0	13.5	0.381	0.362	-	0.742	2.00
13	DEop (ZE) D	EtOH/ DMSO	90.1	18.1	0.381	0.102	-	0.482	2.65

实施例 9 和 10 的比较表明, 在 ECF 漂白过程的第一工段中应用臭氧使二氧化氯的需求降低的量级为 $1.2 \text{ kg ClO}_2/\text{kg}$ 所用的臭氧。但是, 这种臭氧应用模式与无臭氧的参考工序相比, 臭氧降低纸浆最终粘度 (24%)。另一方面, 如果臭氧用于第三工段, 则臭氧对二氧化氯的取代率将大大提高。实施例 9 和 12 的比较表明, 每 kg 用于第三工段的臭氧取代大约 2 kg 二氧化氯。此外, 臭氧处理带来的粘度损失在这种情况下小得多, 最终粘度值仅比参考例低 12%。

因此, Z-工段在漂白序列中的恰当位置对其效率和选择性有显著的影响。

另一些对臭氧工段效率和选择性的明显改进是通过在臭氧反应前向纸浆添加乙醇/DMSO 混合物获得的, 这从实施例 1-8 (表 1) 可以清楚看出。重要的是要指出, 添加剂混合物带来的效益可保持在整个漂白过程中。实施例 10 和 11 的比较表明, 添加剂混合物使 ClO_2/O_3 的取代率从 1.2 改善为 1.86, 约为 55%, 而最终纸浆粘度增加约 28%。从比较例 12 和 13 可以发现同样的趋向, 其中利用添加剂混合物使 ClO_2/O_3 取代率增加 33%, 最终纸浆粘度增加 34%。

当添加剂混合物用于臭氧工段 (实施例 11 和 13) 时, 所得的最终纸浆粘度实际上高于用参考工序漂白的纸浆所得的粘度 (实施例 9)。另一方面, 在含活化臭氧工段的工序中所用的二氧化氯的总量大大低于参考工序, 这是一个所谓 ECF-轻漂白, 即使用较低量二氧化氯的 ECF 漂白的好案例。

从实施例 1-13 明显看出, 按照本发明的方法利用臭氧与常规臭氧漂白方法相比, 其效率和选择性皆高得多。同时, 臭氧工段 (ZE) 获得的效益会贯穿整个漂白工序。其结果, 漂白纸浆需求的总二氧化氯将大大降低, 纸浆最终粘度将明显增加。按照本发明的方法, 添加乙醇/DMSO 混合物是在臭氧处理之前, 臭氧处理的位置是在漂白工序的第三工段。

为了进一步论证本发明方法的效益, 将实施例 1-13 所用的试验方法应用于另一类型的木素纤维物质。在前面的实施例中采用了预先用氧脱木素的硬木牛皮纸浆。实施例 14-17 采用氧脱木素的软木 (枞松) 牛皮纸浆, 这种纸浆对于北美纸浆工厂尤为典型。

实施例 14-17:

本系列实施例所用的纸浆从软木牛皮纸浆厂获得，纸浆在氧脱木素后经过最后洗涤工段。样品的 kappa 数为 18.9，粘度为 28.9 mPa. s，光泽度为 28.0% ISO。实施例 14（参考例）采用 0.3% 臭氧（以纸浆重量计）在 10% 稠度、30℃ 和 pH 2.5 下处理纸浆，接着用 1.2% 的 NaOH 在 10% 稠度、60℃ 下进行 30 分钟碱处理，再用过量蒸馏水洗涤纸浆。这两种化学处理的组合以下称为（ZE）- 工段。实施例 15 采用与实施例 14 所述的几乎相同的处理，但在臭氧处理前向纸浆添加 10% 的乙醇（以纤维质量计）。实施例 16 在与实施例 14 相同的条件下实施，但在臭氧反应前向纸浆添加 4% DMSO。实施例 17 与实施例 14 相似，但在臭氧处理之前向纸浆添加 10% 乙醇/4% DMSO 混合物。

实施例 14-17 的结果根据（ZE）- 工段的效率和选择性和最终纸浆光泽度说明。（ZE）- 工段后测得的 kappa 数值和粘度用于计算效率值和选择性。

表 3. 采用预先用氧脱木素的软木牛皮纸浆在有和无添加剂下实施的（ZE）- 工段的性能。

实施例 #	添加剂	效率	选择性	光泽度, ISO
14	无添加剂 (参考)	1.15	1.27	37.7
15	10% EtOH	1.55	1.29	40.1
16	4% DMSO	1.20	1.65	38.2
17	10% EtOH + 4% DMSO	1.73	1.81	41.5

实施例 14 和 15 之间的比较表明，向臭氧处理添加乙醇将大大提高（ZE）- 工段的效率，同时只稍微影响工艺的选择性。另一方面，实施例 14 和 16 之间的比较表明，在臭氧处理之前向纸浆添加 DMSO 将大大提高（ZE）- 工段的选择性，同时稍微改善效率。实施例 14、15 和 16 与实施例 17 的比较表明，向臭氧工段添加乙醇和 DMSO 的收益大于单个添加剂，设想，这些添加剂对改善臭氧漂白方法起协同作用。采用乙醇加 DMSO 的混合物所获得的（ZE）- 工段效率的提高（50.4%）高于单独采用乙醇（34.8%）和单独采用 DMSO（4.3%）所得收益之和，两者相加仅为 39%。同样，采用乙醇/DMSO 混合物带来的选择性的提高（42.5%）高于乙醇（1.6%）或 DMSO（30%）单独带来

的选择性改善的和，两者合计仅为 31.6%。

从实施例 14-17 明显看出，乙醇对改善 (ZE) - 工段的效率有效，而 DMSO 则提高 (ZE) - 工段的选择性。将这些添加物组合成混合物将使 (ZE) - 工段的效率和选择性两者皆得到改善。此外，当这些添加剂一道加入，每个添加剂所带来的收益超过其单个收益的和。因此，其特征是这两个添加剂这间的协同效应改善臭氧处理的效率和选择性。

应该指出，协同效应同样出现在纸浆光泽度的评价中。单独乙醇带来的光泽度收益 (2.4% ISO) 和单独 DMSO 带来的收益 (0.5% ISO) 之和为 2.9% ISO，此值低于将这些添加剂以混合物的形式添加剂臭氧处理所带来的光泽度收益，其值为 3.8% ISO。

向多工段 ECF 漂白工序的臭氧工段添加乙醇/DMSO 混合物的收益见于实施例 18-22。这种处理的收益用其对最终纸浆粘度和达到目标光泽度 90% ISO 所需的总二氧化氯来定量表示。

实施例 18-22:

本系列例中所用之软木纸浆 (枞松) 样品从牛皮纸浆厂获得，纸浆在氧脱木素后经过最后洗涤工序，纸浆的 kappa 数为 18.9，粘度为 28.9 mPa.s，光泽度为 28.0% ISO。该纸浆采用 5 个漂白程序漂白。

实施例 18 采用 DEopDD ECF 漂白工序，这种工序是很多工业纸浆厂采用的工序。第一 D- 工段在 10% 稠度、60℃ 温度下反应 30 分钟，最终 pH 为 3.0 (用硫酸调节)。Eop- 工段用 1.1% 的 NaOH、0.5% 的 O_2 、0.5% H_2O_2 (以纤维重量计) 在 10% 稠度、200 kPa 压力、90℃ 温度下反应 90 分钟，pH 为 11.0。第二和第三 D- 工段在 10% 稠度、70℃ 温度下反应 180 分钟，最终 pH 为 3.8 (用氢氧化钠调节)。工段间的纸浆洗涤用过量蒸馏水进行。评价纸浆的最终光泽度和粘度是按照 Tappi 标准程序作出。

实施例 19 采用 (ZE) DEopD 漂白工序，臭氧处于过程的第一工段。(ZE) - 工段用 0.3% 臭氧 (以纸浆干重计) 在 10% 稠度、30℃ 和 pH 2.5 下完成，接着用 1.2% 的 NaOH 在 10% 稠度、60℃ 下进行 30 分钟碱处理，用过量蒸馏水进行纸浆洗涤。第一和第二 D- 工段和 Eop- 工段在与实施例 18 所述的相同条件和程序下进行。

实施例 20 采用与实施例 19 相同的工序，但在臭氧处理前向纸浆

添加 10% 乙醇/4% DMSO 混合物。所有其余的漂白条件与实施例 19 所述的相同。

5 实施例 21 采用一种 ECF 漂白工序，为 DEop (ZE) D 工序，臭氧处于漂白过程的第三工段。这个工序与实施例 19 所述的几乎完全相同，但将臭氧处理从工序的第一工段移到第三工段。全部过程条件和程序保持与实施例 19 所述的相同。

实施例 22 采用与实施例 21 相同的工序，但在臭氧处理前向纸浆添加 10% 乙醇/4% DMSO 的混合物。此工序中依据工段所用的条件与实施例 21 的相同。

10 表 4. 臭氧工段用乙醇/DMSO 混合物活化对氧脱木素的软木牛皮纸浆的 (ZE) DEopD 和 DEop (ZE) D 工序的总性能的影响。

实施例#	工序	Z-工段 添加剂	最终光 泽度, ISO	最终 粘度, mPa.s	ClO ₂ 耗量, % (以纸浆重量计)				ClO ₂ /O ₃ 取代率
					Do	D1	D2	合计	
18	DeopDD	-	90.0	19.9	1.725	0.764	0.191	2.680	-
19	(ZE) DeopD	无	90.1	14.3	1.006	1.114	-	2.120	1.87
20	(ZE) DeopD	EtOH/ DMSO	90.1	18.5	1.006	0.909	-	1.915	2.55
21	DEop (ZE) D	无	90.1	18.8	1.006	0.884	-	1.890	2.63
22	DEop (ZE) D	EtOH/ DMSO	90.0	23.9	1.006	0.651	-	1.657	3.41

15 实施例 18 和 19 的比较表明，臭氧用于 ECF 漂白工序的第一工段，对软木纸浆而言，降低二氧化氯的需求，其量级为 1.87 kg ClO₂/kg 所施臭氧。但是，这种应用模式与无臭氧的参考序列相比，臭氧引起的纸浆粘度损失约为 28%。另一方面，如果臭氧用于第三工段，则臭氧对二氧化氯的取代率将大大提高。实施例 18 和 21 的比较表明，第三工段中所用的每 kg 臭氧取代大约 2.63 kg 二氧化氯。此外，在第三工段中应用臭氧引起的粘度损失甚小，仅为 5%，低于参考例。

20 因此，软木牛皮纸浆样品的结果同样表明，Z-工段在漂白工序中的恰当位置对漂白过程的总效率和选择性有明显的影响。

25 臭氧工段效率和选择性的明显改善亦可通过在臭氧反应前向软木纸浆添加乙醇/DMSO 混合物达到。这从实施例 14-17 可以清楚看出。应该指出，重要的是这些收益保持在整个漂白过程中。实施例 19

和 20 之间的比较表明, 采用这种添加剂混合物可使 ClO_2/O_3 取代率改善 36%, 从 1.87 增到 2.55, 而纸浆的最终粘度约增加 29%。比较实施例 21 和 22 可发现同样的趋向, 其中采用添加剂混合物使 ClO_2/O_3 取代率增加 30%, 最终纸浆粘度增加 27%。如果添加剂混合物在臭
5 氧处理之前加入到纸浆中(实施例 22), 则最终纸浆粘度实际上高于用无臭氧的参考工序漂白的纸浆的粘度(实施例 18)。此外, 含活化
10 臭氧工段的工序所用的二氧化氯总量大大低于参考工序。

本发明的具体特征, 特别是图 1 提供的、仅为方便起见, 因为根据本发明每一特征可与其它特征组合。本专业技术人员可考虑若干替
10 代方案, 这些方案试图包括于权利要求的范围之内。

说明书附图

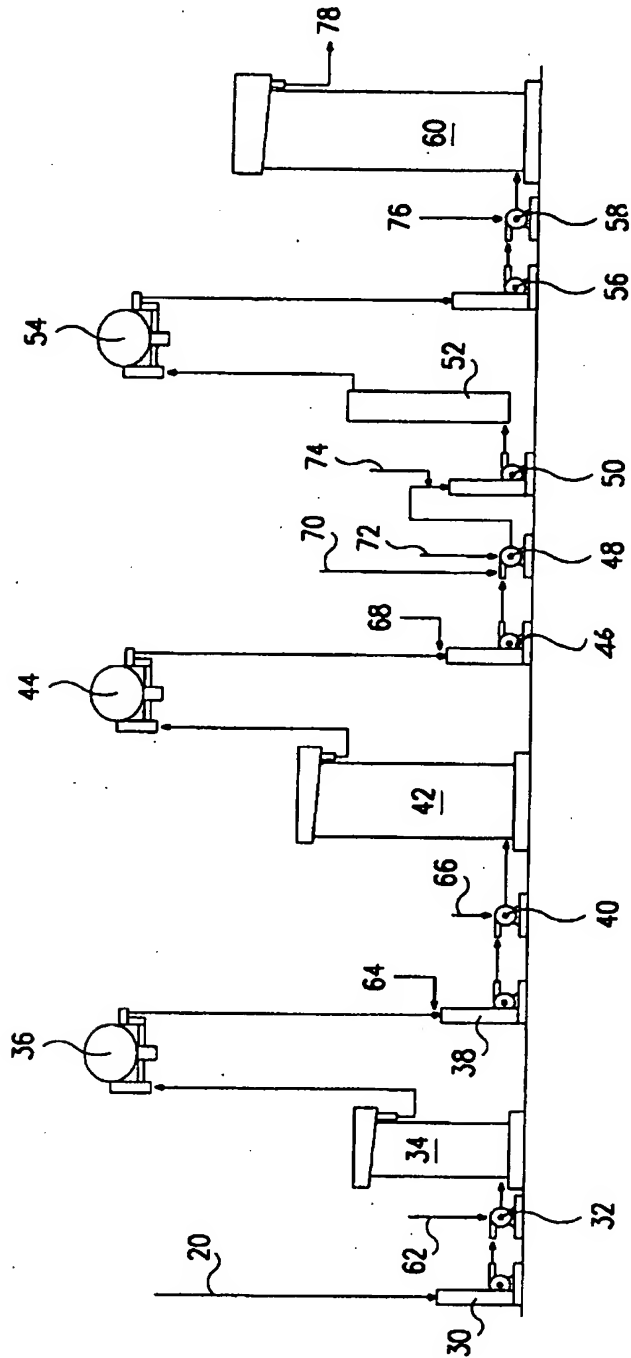


图 1